

PCT/FR/2004/02098

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 16 NOV 2004

WIPO PCT

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 12 AOUT 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**BREVET D'INVENTION**
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354°01

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2**
**Important** Remplir impérativement la 2ème page.

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 190600

REMISE DES PIÈCES		Réserve à l'INPI
DATE	<b>8 AOUT 2003</b>	
LIEU	69 INPI LYON	
N° D'ENREGISTREMENT	0309755	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI	<b>- 8 AOUT 2003</b>	
Vos références pour ce dossier ( facultatif ) BR1459/FR		

**■ NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE**

IXAS CONSEIL  
15 rue Emile Zola  
69002 LYON

GAUCHERAND Michel

<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>	Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet	<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité	<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire	<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i>	N°	Date <input type="text" value="  /  /  "/>
<i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>	N°	Date <input type="text" value="  /  /  "/>
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>	<input type="checkbox"/>	N°
		Date <input type="text" value="  /  /  "/>

**3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)**

Suspension aqueuse colloïdale d'hydroxyde d'étain destinée à la réduction de chrome dans le ciment.

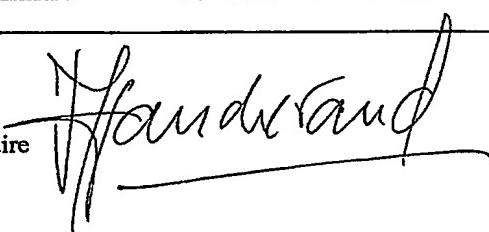
<b>4 DECLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date <input type="text" value="  /  /  "/> N°
		Pays ou organisation Date <input type="text" value="  /  /  "/> N°
		Pays ou organisation Date <input type="text" value="  /  /  "/> N°
<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»		
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»
Nom ou dénomination sociale		CHRYSO
Prénoms		
Forme juridique		S.A.S.
N° SIREN		<input type="text" value="9 . 6 . 4 . 2 . 0 . 0 . 4 . 9 . 7"/>
Code APE-NAF		<input type="text" value="12 . 4 . 6 . L  "/>
Adresse	Rue	19 place de la Résistance
	Code postal et ville	92446 ISSY LES MOULINEAUX
Pays FRANCE		
Nationalité Française		
N° de téléphone ( facultatif )		
N° de télécopie ( facultatif )		
Adresse électronique ( facultatif )		

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES		Réserve à l'INPI
DATE	8 AOUT 2003	
LIEU	69 INPI LYON	
N° D'ENREGISTREMENT	0309755	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		

DB 540 W /190500

<b>Vos références pour ce dossier : (facultatif)</b>		BR1459/FR
<b>6 MANDATAIRE</b>		
Nom		GAUCHERAND
Prénom		Michel
Cabinet ou Société		IXAS CONSEIL
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	15 rue Emile Zola
	Code postal et ville	69002 LYON
N° de téléphone (facultatif)		0478377516
N° de télécopie (facultatif)		0478928858
Adresse électronique (facultatif)		info@ixas-conseil.com
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b> GAUCHERAND Michel, Mandataire (422-5/070)		 <b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> 

Suspension aqueuse colloïdale d'hydroxyde d'étain destinée  
à la réduction de chrome dans le ciment

- 5 L'invention concerne une suspension aqueuse colloïdale d'hydroxyde d'étain ayant un pH supérieur à 2 destinée à réduire la teneur en chrome VI du ciment à une valeur au plus égale à 2 ppm.
- 10 L'invention concerne plus particulièrement une suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain ayant un pH supérieur à 2 destinée à réduire la teneur de chrome VI du ciment à une valeur au plus égale à 2 ppm qui est stabilisée par un moyen de stabilisation.
- 15 L'invention concerne aussi l'utilisation de suspensions aqueuses d'hydroxyde d'étain de pH supérieur à 2 destinées à réduire la teneur de chrome VI du ciment lors du procédé de préparation du ciment pour former un ciment traité dont 20 la teneur en chrome VI à une valeur au plus égale à 2 ppm. L'invention concerne enfin un procédé de traitement des ciments pour réduire la teneur en chrome VI du ciment à une valeur au plus égale à 2 ppm.
- 25 Il est connu que les ciments contiennent des composés de chrome qui, lorsque les ciments sont mélangés avec de l'eau, se présentent sous la forme de chrome VI dissous dans l'eau. Or, le chrome VI soluble dans l'eau des ciments peut être à l'origine de réactions allergiques 30 pour les personnes qui sont en contact avec des produits contenant des composés hydrosolubles de chrome hexavalents. Le chrome est même suspecté cancérogène pour l'homme. Ainsi, les travailleurs du domaine de la construction amenés à avoir la peau, en général les mains 35 et les bras, en contact régulier avec des mélanges de ciment et d'eau peuvent être susceptibles de contracter un eczéma de contact dû à la teneur trop élevée en chrome VI des ciments.

Il existe dans l'état de la technique des systèmes destinés à réduire les composés hydrosolubles de chrome hexavalents dans les ciments. Il est connu par exemple que l'addition de sulfate ferreux réduit la teneur en chrome dissous dans un mélange ciment-eau. Le sulfate ferreux peut être par exemple ajouté pendant la préparation de mélanges contenant du ciment ou pendant la fabrication du ciment. Le sulfate de fer (II) réduit le Cr<sup>6+</sup> en Cr<sup>3+</sup> qui a une faible solubilité dans les mélanges ciment-eau.

10 Ainsi, la réaction entre les ions Fe<sup>2+</sup> et Cr<sup>6+</sup> a lieu en milieu aqueux, c'est-à-dire lorsque l'eau est ajoutée au ciment contenant du sulfate de fer(II).

Depuis les années 1970, le cimentier effectue un traitement au sulfate ferreux notamment lors de l'étape de 15 broyage afin de réduire la teneur en chrome VI dans les ciments et combattre ainsi les risques d'eczéma pouvant être contracté par les travailleurs du domaine de la construction en contact régulier avec des mélanges de ciment-eau. Toutefois, ce traitement au sulfate ferreux 20 des ciments permettant de réduire la teneur en chrome VI des ciments traités s'avère peu efficace et présente de nombreux inconvénients.

En effet, il s'avère nécessaire dans la pratique d'utiliser du sulfate de fer sous forme de poudre afin 25 d'obtenir une réduction du chrome (VI) en Chrome (III) avec des ions de fer (II). Or, l'oxygène de l'air peut convertir le fer (II) en fer (III). De ce fait, une attention particulière ainsi que des conditions particulières de mises en œuvre se révèlent 30 indispensables.

D'autres voies de réduction du chrome (VI) ont été développées, comme par exemple la réduction du chrome (VI) par des systèmes organiques tels que des aldéhydes, des 35 composés hétérocycliques tels que, par exemple, la pyridine. Mais l'utilisation de ces systèmes organiques dans la pratique s'est révélée inadaptée pour des raisons

économiques liées notamment à la faible stabilité de ces systèmes organiques dans les préparations de ciment ou encore aux quantités à utiliser.

5

Il n'existe donc pas dans l'état de la technique de suspension aqueuse à base d'hydroxyde d'étain de pH supérieure à 2, capable de réduire la teneur en chrome VI du ciment, remplissant cumulativement les conditions suivantes :

- une grande stabilité, même en suspension concentrée,
- une viscosité des suspensions constante dans le temps et qui reste faible,
- une viscosité en solution concentrée suffisamment faible de façon à faciliter leur emploi,
- un conditionnement à un pH supérieur à 2 pour faciliter les stockages, les transports et les conditions de mise en œuvre.

20

De façon surprenante, il a été trouvé qu'une suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain ayant un pH supérieur à 2 destinée à réduire la teneur en chrome VI du ciment étant caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,5 à 80 % en poids de matière sèche d'hydroxyde d'étain par rapport à la quantité d'eau et en ce qu'elle est stabilisée par :

- i) un moyen de stabilisation mécanique et/ou
- ii) un agent de stabilisation hydrosoluble,

permet de réduire la teneur de chrome VI des ciments à une valeur au plus égale à 2 ppm.

Dès lors la présente invention a aussi pour objet l'utilisation de ces suspensions aqueuses d'hydroxyde d'étain de pH supérieur à 2 destinées à réduire la teneur de chrome VI du ciment pour produire des ciments dont la teneur en chrome VI est au plus égale à 2 ppm, appelés ci-après ciments traités.

La présente invention a également pour objet un procédé de traitement des ciments pour réduire la teneur de chrome VI du ciment à une valeur au plus égale à 2 ppm, qui est 5 caractérisée en ce qu'on introduit après l'étape de calcination du ciment lors du procédé de préparation du ciment une suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain ayant un pH supérieur à 2 telle que définie précédemment selon l'invention pour fabriquer des ciments dont la teneur en 10 chrome VI est au plus égale à 2 ppm, appelés ci-après ciments traités.

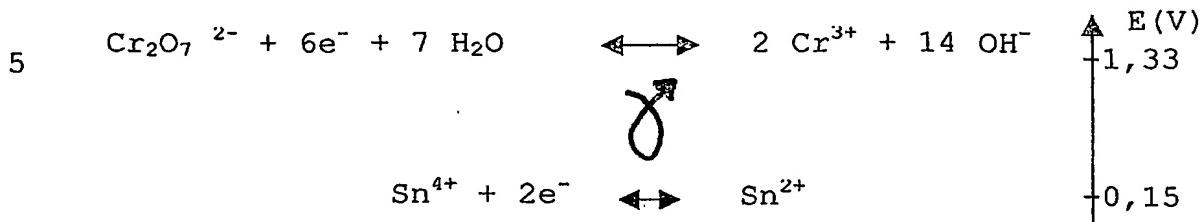
La présente invention a aussi pour objet l'utilisation de ciment traité obtenu selon le procédé de traitement de 15 l'invention et dont la teneur en chrome VI est au plus égale à 2 ppm pour préparer une composition de béton comprenant du ciment traité, de l'eau et les composants usuels.

20 L'invention concerne enfin des compositions de bétons comprenant du ciment, de l'eau et les composants usuels et étant caractérisées en ce que l'on ajoute au moment du mélange des différents composants une suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain de pH supérieur à 2 telle que définie 25 dans le cadre de l'invention en quantité suffisante pour réduire la teneur de chrome VI soluble à une valeur au plus égale à 2 mg de Cr(VI) par kg de ciment.

Les chromes présentent la caractéristique d'avoir une 30 forte action oxydante. Ainsi, en présence de substances oxydables le chrome (VI) est réduit en chrome (III).

Or, le couple  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$  possède un potentiel d'oxydo-réduction  $\text{Sn}(\text{IV})/\text{Sn}(\text{II})$  de + 0,15 V ( $E_0=0,15$  V) qui est inférieur à celui du couple  $\text{Cr}(\text{VI})/\text{Cr}(\text{III})$  qui est de 35 + 1,33 V ( $E_0=1,33$  V).

Par conséquent, les équations d'oxydo-réduction sont les suivantes :



- 10 Les chlorures d'étain par exemple ou encore les sulfates d'étain présentent une bonne solubilité dans l'eau. Cette solubilité est de l'ordre de 1000 g/l. Une telle solution présente par conséquent une forte acidité caractérisée par un pH proche de 1. En présence d'une base forte comme, par exemple, l'hydroxyde de sodium et à un pH supérieur à 2, l'hydroxyde d'étain précipite sous la forme  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  (s) dont le  $K_p$  est de  $3 \times 10^{-27}$  et dont la solubilité s(mol/l) est de  $9,1 \times 10^{-10}$ .
- 15
- 20 Ainsi, la suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain de pH supérieur à 2 selon l'invention est préparée à partir d'un composé stanneux en présence d'une base forte. On prépare une suspension d'hydroxyde d'étain de pH supérieur à 2 à partir d'un composé stanneux, de façon connue, de préférence par réaction avec de l'hydroxyde de sodium. Parmi les composés stanneux, on peut citer à titre d'exemple, les chlorures d'étain, les sulfates d'étain et les autres composés stanneux couramment utilisés et facilement dissociés en milieu aqueux.
- 25
- 30 La suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain de pH supérieur à 2 ainsi obtenue se présente sous la forme d'un lait. Toutefois, cette suspension colloïdale tend à sédimenter. C'est pourquoi une homogénéisation de la suspension aqueuse colloïdale d'hydroxyde d'étain de pH supérieur à 2
- 35 obtenu par un moyen de stabilisation mécanique et/ou un agent de stabilisation hydrosoluble visant à stabiliser ladite suspension se révèle indispensable pour obtenir une

suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain de pH supérieur à 2 destinée à réduire la teneur en chrome VI du ciment à une valeur au plus égale à 2 ppm comprenant de 0,5 à 80 % en poids de matière sèche d'hydroxyde d'étain par rapport à 5 la quantité d'eau qui soit stabilisée et qui soit par conséquent utilisable à l'échelle industrielle.

- Une suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain telle que définie selon l'invention peut comprendre 10 préférentiellement de 5 à 70 % en poids de matière sèche d'hydroxyde d'étain rapporté à la quantité d'eau, et plus préférentiellement de 10 à 60 % en poids de matière sèche d'hydroxyde d'étain rapporté à la quantité d'eau.
- 15 Comme précisé précédemment la suspension selon l'invention est stabilisée par un moyen de stabilisation mécanique et/ou un agent de stabilisation hydrosoluble.

Par moyen de stabilisation mécanique, on entend dans le 20 présent exposé une agitation mécanique. Cette agitation mécanique peut être réalisée par exemple au moyen d'une pompe de réhomogénéïsation dont le débit est inférieur ou égal à 15 m<sup>3</sup>/h.

Le débit de la pompe de réhomogénéïsation à l'origine de 25 l'agitation mécanique visant à stabiliser la suspension peut varier en fonction du pourcentage en poids de matière sèche d'hydroxyde d'étain présent dans la suspension aqueuse de l'invention. L'homme du métier est à même de pouvoir définir le débit nécessaire pour réhomogénéïser et 30 maintenir dans un état homogène une suspension aqueuse de façon à ce que cette dernière soit stable. Par exemple, lorsque le pourcentage en poids de matière sèche d'hydroxyde d'étain d'une suspension aqueuse de l'invention sera compris entre 5 et 70, le débit pompe de 35 réhomogénéïsation à l'origine de l'agitation mécanique pourra être de l'ordre de 10 m<sup>3</sup>/h.

Par agent de stabilisation hydrosoluble, on entend dans le présent exposé un agent dispersant de masse molaire inférieure à 100 000 g/mol.

5 Selon l'invention, l'agent dispersant est choisi préférentiellement parmi les polynaphtalène sulfonates, les polyoxyalkylène phosphonates, préférentiellement di-phosphonates et les polycarboxylates polyoxyalkylène de masse molaire inférieure à 100 000 g/mol.

10

A titre de polycarboxylates polyoxyalkylène définis comme agents dispersants selon l'invention, on peut citer par exemple les copolymères de type polycarboxylique obtenus par polymérisation d'un monomère de monoester de polyalkylèneglycol contenant de 2 à 300 molécules d'oxyalkylène avec au moins un monomère choisi parmi les acides monocarboxyliques insaturés et les acides dicarboxyliques insaturés, par exemple acide acrylique, acide méthacrylique et anhydride maléique. A titre d'exemples, on peut citer les copolymères (méth)acrylate ayant une chaîne polyalkylène glycol contenant de 2 à 300 molécules d'oxyalkylène, les copolymères maléate ayant une chaîne polyalkylène glycol contenant de 2 à 300 molécules d'oxyalkylène, plus préférentiellement les copolymères (méth)acrylate ayant une chaîne polyalkylène glycol contenant de 2 à 300 molécules d'oxyalkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>.

30 A titre de polyoxyalkylène phosphonates, utilisés en tant qu'agents dispersants selon l'invention, on peut citer préférentiellement les polyoxyéthylène di-phosphonates.

L'introduction d'épaississants dans les suspensions aqueuses pour permettre l'ajustement de leur viscosité est connu de l'état de la technique. Ainsi, les suspensions aqueuses d'hydroxyde d'étain concernées par l'invention peuvent éventuellement comprendre un agent épaississant permettant un ajustement de la viscosité.

A titre d'agent épaississant, on peut citer les polymères hydrosolubles de masse molaire supérieure à  $10^6$  g/mol.

- 5 A titre d'exemple d'agents épaississants, on peut citer par exemple les gommes xanthane, welan, caroube, guar et leurs dérivées ou les polyéthylènes, les polyacrylates et leurs dérivés de masse molaire supérieure à  $10^6$  g/mol.
- 10 Ainsi une suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain de pH supérieure à 2, capable de réduire la teneur en chrome VI du ciment, telle que définie dans la présente invention présente bien cumulativement les critères suivants :
- 15 - une grande stabilité, même en solution concentrée,
- 20 - une viscosité des suspensions constante dans le temps et qui reste faible,
- 25 - une viscosité en solution concentrée suffisamment faible de façon à faciliter leur emploi, et
- un conditionnement à un pH supérieur à 2 pour faciliter les stockages, les transports et les conditions de mise en œuvre, et de préférence un conditionnement à un pH strictement supérieur à 2 et inférieur à 11 répondant aux normes d'hygiène et de sécurité auxquelles sont confrontées les cimentiers, en particulier vis-à-vis des aspects liés au caractère corrosif de produits à pH proche de 1.

Dès lors les suspensions aqueuses d'hydroxyde d'étain de pH supérieur à 2 destinées à réduire la teneur en chrome VI du ciment de l'invention telles que définies précédemment peuvent être utilisées pour produire des ciments dont la teneur en chrome VI est au plus égale à 2 ppm. Le procédé de traitement des ciments mettant en œuvre les suspensions aqueuses d'hydroxyde d'étain de pH supérieur à 2 de l'invention est réalisé au cours de l'étape de préparation du ciment en cimenterie. Ce procédé de traitement consiste en ce que l'on introduit après l'étape

de calcination du ciment lors du procédé de préparation du ciment une suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain ayant un pH supérieur à 2 de l'invention telle que définie précédemment pour réduire la teneur en chrome VI des ciment à une valeur au plus égale à 2 ppm et ainsi obtenir des ciments dont la teneur en chrome VI est au plus égale à 2 ppm.

**EXEMPLE :**

Une suspension d'hydroxyde d'étain est préparée à partir d'une source d'étain qui peut être du chlorure d'étain ou du sulfate d'étain selon le protocole suivant qui comporte :

- la définition des proportions entre un agent alcalin qui est une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH-N}$ ) et la source d'étain pour transformer cette source d'étain en hydroxyde d'étain  $[\text{Sn}(\text{OH})_2]$  ;
- l'introduction de la source d'étain dans la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium d'une manière lente et régulière, afin d'éviter la dismutation de l'étain.

On observe dès lors :

- l'apparition d'un précipité blanc-jaune de  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  ;
- un phénomène de décantation rapide du  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  précipité révélant qu'une suspension aqueuse dudit  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  ne peut être stable.

Pour créer une suspension stable d'hydroxyde d'étain dans son milieu aqueux de précipitation, on met en œuvre un

10

agent dispersant à partir d'une suspension d'hydroxyde d'étain concentrée à 30% rapportée à la quantité d'eau.

Trois essais ont été faits avec trois agents dispersants  
5 ci-après énoncés :

• 1<sup>ier</sup> essai : l'agent dispersant est le polynaphtalène sulfonate ;

10 • 2<sup>ème</sup> essai : l'agent dispersant est le polyoxyéthylène di-phosphonate ;

• 3<sup>ème</sup> essai : l'agent dispersant est un polycarboxylate de polyoxyéthylène.

15

Dans chaque essai, la concentration en agent dispersant est de 2% en poids par rapport à la suspension d'hydroxyde d'étain à 30% de concentration.

20 Dans les trois essais ainsi réalisés, la suspension d'hydroxyde d'étain en résultant manifeste une certaine stabilité puisqu'elle se présente sous un aspect laiteux ; toutefois un début de décantation peut se manifester au-delà de plusieurs heures de repos.

25

Ces trois suspensions d'hydroxyde d'étain ont alors été traitées par un agent épaisissant :

30 • le premier essai a reçu de la gomme de Xanthane à raison de 0,4% en poids par rapport à la suspension d'hydroxyde de sodium. Après ce traitement, le pH de la suspension traitée est de 2,5 ;

- les essais 2 et 3 ont reçu un mélange de gomme de Xanthane et de polyoxyéthylène de haute masse molaire à raison de 2% en poids dans de l'eau. Après traitement, le pH de la suspension traitée est de 2,5.

5

Ces trois suspensions de  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , contenant l'agent dispersant et un agent épaississant, ont révélé une excellente stabilité dans le temps : aucune décantation n'est visible après plusieurs jours de repos.

10

L'utilisation de telles suspensions de  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  à différente concentration permet de réduire de manière significative la concentration en chrome VI dans les ciments.

15

Les filtrats issus de suspensions de ciment d'une part broyé sans additif et d'autre part broyé en faisant croître la concentration stanneuse ont été analysés par ICP (Inductively Coupled Plasma) après hydratation dans l'eau. Le dosage du chrome total est obtenu par cette technique à savoir la somme des ions chrome (VI) et des ions chrome (III), ces derniers étant très peu solubles dans l'eau. Les résultats obtenus sont présentés par la figure.

Le ciment non traité présente 10,5 ppm d'ions Chrome VI.

25

Après traitement du ciment par la suspension de  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  selon l'invention à raison de au moins 300 ppm de  $\text{Sn}^{2+}$ , la teneur en chrome VI du ciment est strictement inférieure à 2 ppm.

REVENDICATIONS

1. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain ayant un pH 5 supérieur à 2 pour réduire la teneur en chrome VI du ciment à une valeur au plus égale à 2 ppm, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,5 à 80 % en poids de matière sèche d'hydroxyde d'étain rapporté à la quantité d'eau et en ce qu'elle est stabilisée par :
  - iii) un moyen de stabilisation mécanique et/ou
  - iv) un agent de stabilisation hydrosoluble.
2. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend préférentiellement de 5 à 70 % en poids de matière sèche d'hydroxyde d'étain rapporté à la quantité d'eau, et plus préférentiellement de 10 à 60 % en poids de matière sèche d'hydroxyde d'étain rapporté à la quantité d'eau.
3. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain selon la revendication 1, caractérisée en ce que, lorsque la suspension est stabilisée par un moyen de stabilisation mécanique, celui-ci consiste en une agitation mécanique.
4. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'agitation mécanique est réalisée au moyen d'une pompe de réhomogénéisation dont le débit est inférieur ou égal à 30 15 m<sup>3</sup>/h.
5. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain selon la revendication 3, caractérisée en ce que lorsque le pourcentage en poids de matière sèche d'hydroxyde d'étain est compris entre 5 et 70, l'agitation mécanique est réalisée au moyen d'une pompe de 35

réhomogénéisation dont le débit est de l'ordre de 10 m<sup>3</sup>/h.

- 5       6. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain selon la revendication 1, caractérisée en ce que lorsque le moyen de stabilisation est un agent de stabilisation hydrosoluble, cet agent de stabilisation est un agent dispersant de masse molaire inférieure à 100 000 g/mol.
- 10      7. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'agent dispersant est choisi dans le groupe constitué par les polynaphtalène sulfonates, les polyoxyalkylène di-phosphonates et les polycarboxylates polyoxyalkylène.
- 15      8. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'agent dispersant est choisi parmi les polynaphtalène sulfonates de masse molaire inférieure à 100 000 g/mol.
- 20      9. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'agent dispersant est choisi parmi les copolymères de type polycarboxylique obtenus par polymérisation d'un monomère de monoester de polyalkylèneglycol contenant de 2 à 300 molécules d'oxyalkylène avec au moins un monomères choisi parmi les acides monocarboxyliques insaturés et les acides dicarboxyliques insaturés.
- 25      30.     Suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'agent dispersant est choisi parmi les copolymères (méth)acrylate ayant une chaîne polyoxyalkylène polyalkylène glycol contenant de 2 à 300 molécules d'oxyalkylène.
- 35

11. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'agent dispersant est choisi parmi les polyoxyalkylène di-phosphonates, et préférentiellement les polyoxyéthylène di-phosphonates.
12. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un agent d'ajustement de la viscosité de ladite suspension.
13. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'agent d'ajustement de la viscosité est choisi parmi les polymères hydrosolubles de masse molaire supérieure à  $10^6$  g/mol.
14. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain selon la revendication 13, caractérisée en ce que l'agent d'ajustement de la viscosité est choisi dans le groupe constitué par les gommes xanthane, welan, caroube, guar et leurs dérivés.
15. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain selon la revendication 13, caractérisée en ce que l'agent d'ajustement de la viscosité est un polymère hydrosoluble de masse molaire supérieure à  $10^6$  g/mol choisi parmi les polyéthylènes, les polyacrylates et leurs dérivés.
16. Suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente un pH strictement supérieur à 2 et inférieur à 11.
17. Utilisation de suspensions aqueuses d'hydroxyde d'étain de pH supérieur à 2 destinées à réduire la

teneur en chrome VI du ciment selon la revendication 1 pour produire des ciments dont la teneur en chrome VI est au plus égale à 2 ppm.

5       18.     Procédé de traitement des ciments, caractérisée en ce qu'on introduit après l'étape de calcination du ciment lors du procédé de préparation du ciment une suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain ayant un pH supérieur à 2 telle que définie dans la revendication 1 pour réduire la teneur en chrome VI des ciment à une valeur au plus égale à 2 ppm et obtenir des ciments dont la teneur en chrome VI est au plus égale à 2 ppm.

10      19.     Utilisation de ciment obtenu par le procédé de traitement des ciments selon la revendication 13 et dont la teneur en chrome VI est au plus égale à 2 ppm pour préparer une composition de béton comprenant du ciment traité, de l'eau et les composants usuels.

15      20.     Compositions de bétons comprenant du ciment, de l'eau et les composants usuels caractérisées en ce que l'on ajoute au moment du mélange des différents composants une suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain de pH supérieur à 2 telle que définie dans la revendication 1 en quantité suffisante pour réduire la teneur en chrome VI soluble à une valeur au plus égale à 2 mg de Cr(VI) par kg de ciment.

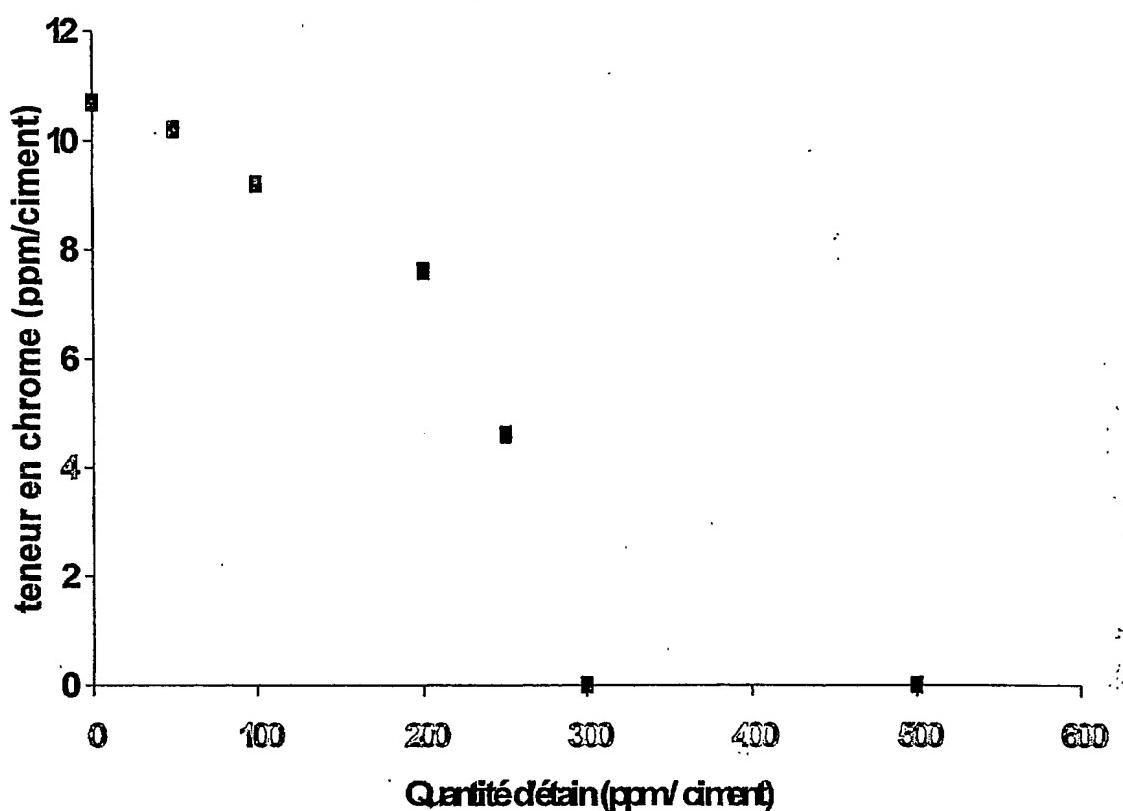
teneur en chrome VI du ciment selon la revendication 1 pour produire des ciments dont la teneur en chrome VI est au plus égale à 2 ppm.

- 5 18. Procédé de traitement des ciments, caractérisé en ce qu'on introduit après l'étape de calcination du ciment lors du procédé de préparation du ciment une suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain ayant un pH supérieur à 2 telle que définie dans la revendication 1 pour réduire la teneur en chrome VI des ciments à une valeur au plus égale à 2 ppm et obtenir des ciments dont la teneur en chrome VI est au plus égale à 2 ppm.
- 10 19. Utilisation de ciment obtenu par le procédé de traitement des ciments tel que défini dans la revendication 18 et dont la teneur en chrome VI est au plus égale à 2 ppm pour préparer une composition de béton comprenant du ciment traité, de l'eau et les composants usuels.
- 20 20. Compositions de bétons comprenant du ciment, de l'eau et les composants usuels caractérisées en ce que l'on ajoute au moment du mélange des différents composants une suspension aqueuse d'hydroxyde d'étain de pH supérieur à 2 telle que définie dans la revendication 1 en quantité suffisante pour réduire la teneur en chrome VI soluble à une valeur au plus égale à 2 mg de Cr(VI) par kg de ciment.

1/1

Figure 1

Dosage Cr VI : Ciment de france



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

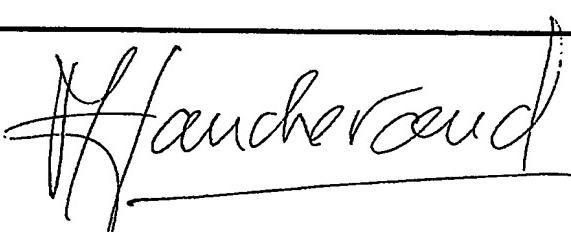
  
N° 11235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1... / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier <i>( facultatif )</i>	BR1459/FR		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0309 755		
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Suspension aqueuse colloïdale d'hydroxyde d'étain destinée à la réduction de chrome dans le ciment.			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> IXAS CONSEIL GAUCHERAND Michel			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		PEREZ	
Prénoms		Jean-Philippe	
Adresse	Rue	Résidence "Le Molière" - 9bis rue du Champ Rond	
	Code postal et ville	45000	ORLEANS
Société d'appartenance <i>( facultatif )</i>			
Nom		MALBAULT	
Prénoms		Olivier	
Adresse	Rue	137 rue de la Ferté Alais	
	Code postal et ville	91820	BOUTIGNY SUR ESSONNE
Société d'appartenance <i>( facultatif )</i>			
Nom		MOSQUET	
Prénoms		Martin	
Adresse	Rue	6 allée du Clos de l'Ardoise	
	Code postal et ville	45300	DADONVILLE
Société d'appartenance <i>( facultatif )</i>			
<b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		 Le 8 août 2003 GAUCHERAND Michel, Mandataire (422-5/070)	